

10/070507

Rec'd PCT/PTO 29 JUN 2004

REC'D 10 SEP 2001
WIPO PCT

PCT/JP.01/06375

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.07.01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 7月25日

出願番号

Application Number:

特願2000-224007

出願人

Applicant(s):

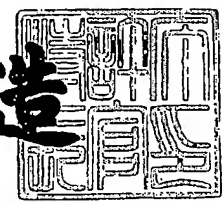
三井化学株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 8月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3074740

【書類名】 特許願

【整理番号】 C02174-010

【提出日】 平成12年 7月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 白 田 孝

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 川 崎 雅 昭

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 菊 地 義 治

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 有 野 恭 巨

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 永 井 三津子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

【氏名】 坂 口 博 英

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

【氏名】 菅 原 正 紀

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式

特2000-224007

社内内

【氏名】 岸 正 夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式
社内内

【氏名】 上 野 薫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式
社内内

【氏名】 阿 部 孝 司

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式
社内内

【氏名】 関 根 道 夫

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

特2000-224007

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710873

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明 細 書

【発明の名称】 硬化性ゴム組成物およびその用途

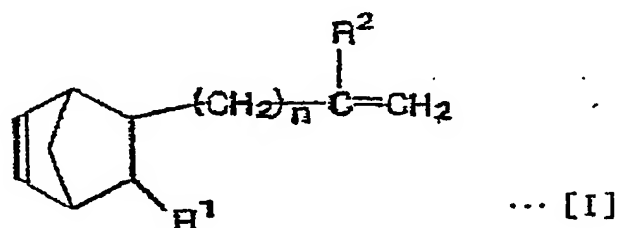
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非共役ポリエンである下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) を含有する主剤 (I)、および

シラノール縮合触媒 (B) と水あるいは金属塩の水和物 (C) とを含有する硬化剤 (II)、
の少なくとも2液からなることを特徴とする2液型もしくは多液型の硬化性ゴム組成物；

【化 1】

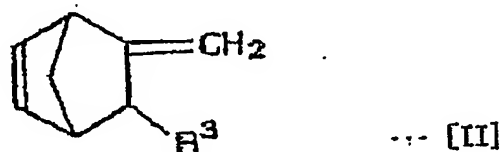


[式中、nは0ないし10の整数であり、

R¹は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R²は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である]、

【化 2】



[式中、R³は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である]、

【化3】



【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり

aは0、1または2の整数である】。

【請求項2】

前記シラノール縮合触媒（B）が4価の錫化合物であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項3】

前記4価の錫化合物がジアルキル錫ジアルコキサイドであることを特徴とする請求項2に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項4】

前記金属塩の水和物（C）が、アルカリ金属塩の水和物またはアルカリ土類金属塩の水和物であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項5】

前記主剤（I）中に、さらにシランカップリング剤が配合されていることを特徴とする請求項1に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項6】

前記シランカップリング剤が、ケイ素原子に結合した加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基、および1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基およびイソシアヌレートからなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有する化合物であることを特徴とする請求項5に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項7】

下記一般式【III】で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体（D）を含有する主剤（I）、およびシラノール縮合触媒（B）と水あるいは金属塩の水和物（C）とを含有する硬化剤（II）、の少なくとも2液からなる2液型もしくは多液型の架橋可能なゴム組成物であって、

電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジヤーの用途に用いられることを特徴とする硬化性ゴム組成物；

【化4】



〔式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である〕。

【請求項8】

前記電気・電子部品の用途が、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着剤；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材であることを特徴とする請求項7に記載のゴム組成物。

【請求項9】

前記シーリング材が、冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロンまたは漏電ブレーカー用のシール材として用いられることを特徴とする請求項8に記載のゴム組成物。

【請求項10】

前記ポッティング材が、トランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために用いられることを特徴とする請求項8に記載のゴム組成物。

【請求項11】

前記コーティング材が、高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドICの回路素子；HIC；電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤーのパッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために用いられることを特徴とする請求項8に記載のゴム組成物。

【請求項12】

前記接着剤が、ブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために用いられることを特徴とする請求項8に記載のゴム組成物。

【請求項13】

前記輸送機の用途が、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途であることを特徴とする請求項7に記載のゴム組成物。

【請求項14】

前記自動車の用途が、自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルター用のシーリング材；イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドIC用のポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラスもしくはエンジンコントロール基板用のコーティング材；またはオイルパンのガスケット、タイミングベルトカバーのガスケット、モール、ヘッドランプリング、サンルーフシールもしくはミラー用の接着剤であることを特徴とする請求項13に記載のゴム組成物。

【請求項15】

前記船舶の用途が、配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；または電線もしくはガラス用の接着剤であることを特徴とする請求項13に記載のゴム組成物。

【請求項16】

前記土木・建築の用途が、商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケースにおける内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートに用いられることを特徴とする請求項7に記載のゴム組成物。

【請求項17】

前記医療の用途が、医薬用ゴム栓、シリンジガasketもしくは減圧血管用ゴム栓用のシール材料であることを特徴とする請求項7に記載のゴム組成物。

【請求項18】

前記レジャーの用途が、スイミングキャップ、ダイビングマスクもしくは耳栓用のスイミング部材；またはスポーツシューズもしくは野球グローブ用のゲル緩衝部材であることを特徴とする請求項7に記載のゴム組成物。

【請求項19】

下記一般式【III】で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体（C）を含有する主剤（I）、およびシラノール縮合触媒（B）と水あるいは金属塩の水和物（C）とを含有する硬化剤（II）、の少なくとも2液からなる2液型もしくは多液型の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするシーリング材；

【化5】



【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニ

ルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり

a は0、1または2の整数である】。

【請求項20】

下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (C) を含有する主剤 (I)、およびシラノール縮合触媒 (B) と水あるいは金属塩の水和物 (C) とを含有する硬化剤 (II)、
の少なくとも2液からなる2液型もしくは多液型の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするポッティング材；

【化6】



[式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

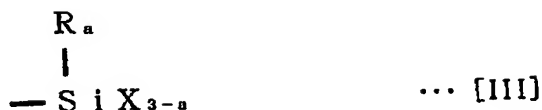
Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり

a は0、1または2の整数である】。

【請求項21】

下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (C) を含有する主剤 (I)、およびシラノール縮合触媒 (B) と水あるいは金属塩の水和物 (C) とを含有する硬化剤 (II)、
の少なくとも2液からなる2液型もしくは多液型の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするコーティング材；

【化 7】



【式中、Rは、炭素原子数 1～12 の 1 価炭化水素基であり、

Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり

a は 0、1 または 2 の整数である】。

【請求項 22】

下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (C) を含有する主剤 (I)、および

シラノール縮合触媒 (B) と水あるいは金属塩の水和物 (C) とを含有する硬化剤 (II)、

の少なくとも 2 液からなる 2 液型もしくは多液型の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする接着剤；

【化 8】



【式中、Rは、炭素原子数 1～12 の 1 価炭化水素基であり、

Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり

a は 0、1 または 2 の整数である】。

【請求項 23】

下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質

的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (C) を含有する主剤 (I) 、および
シラノール縮合触媒 (B) と水あるいは金属塩の水和物 (C) とを含有する硬
化剤 (II) 、
の少なくとも 2 液からなる 2 液型もしくは多液型の架橋可能なゴム組成物からな
ることを特徴とする発泡材組成物；

【化 9】



【式中、R は、炭素原子数 1 ～ 12 の 1 価炭化水素基であり、

X はハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシ
シメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニ
ルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり

a は 0、1 または 2 の整数である】。

【請求項 24】

請求項 23 に記載の組成物を縮合させ、縮合時に生成する気体を発泡剤として
用いることを特徴とする請求項 23 に記載の発泡材組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、非共役ポリエンである特定の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物
から誘導される構成単位を有し、かつ、分子中に特定の加水分解性シリル基を含
有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合
体ゴムを含有する 2 液あるいは 3 液以上の硬化性ゴム組成物及びその用途に関す
る。

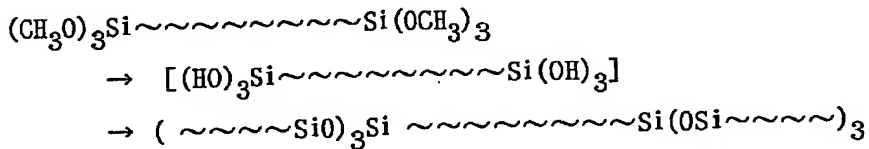
【0002】

【発明の技術的背景】

ケイ素原子に結合した加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することに

より架橋し得るケイ素含有基（以下、反応性珪素基ともいう）は、たとえば、 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ で表わされる基で、よく知られた官能基である。この官能基は空気中の水分等により加水分解し、 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 等、を経て他の反応性珪素基とシラノール縮合反応によりシロキサン結合（ $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ）を生じる基である。

【 0 0 0 3 】



したがって、反応性珪素基を有するポリマーは湿分存在下で室温の下でも架橋硬化する。このようなポリマーの中で、主鎖骨格がゴム系の重合体は、室温では粘度が高い液状で硬化によりゴム弾性体となる特性を有し、建築用シーリング材、工業用シーリング材に広く用いられている。シーリング材は、壁材等の建築材料の隙間（目地）等に充填施工して、硬化させ隙間を塞いで水密、気密を保つために用いられるものである。

【 0 0 0 4 】

このようなゴム系重合体のなかでポリイソブチレンのような飽和炭化水素系重合体は、優れた耐候性、耐熱性、ガスバリアー性を有する硬化物を生成する重合体である。ただし、ガスバリアー性が大きいと湿気遮断性も大きく、空気中の水分で硬化する場合、表面では硬化は進行するものの内部まで硬化するのに1週間以上の長期間を要するという問題があった。組成物中に金属塩の水和物を分散させ、常温で内部まで速やかに硬化する、深部硬化性に優れた組成物が提案されている（特開平2-185565号公報）。

【 0 0 0 5 】

さて、反応性珪素基を有する重合体は、硬化触媒であるシラノール縮合触媒や充填剤、可塑剤などが添加された硬化性組成物として使用されることが多い。硬化性組成物は、1液型硬化性組成物と2液型硬化性組成物に大別することができる。1液型硬化性組成物は、上記のような添加物をすべて配合した1成分の液状物からなり、使用時に混合する必要がないので便利であるが、使用前に硬化しな

いよう完全に脱水した状態で保存する必要がある。一方、2液型硬化性組成物は使用時に混合する必要があるが不便であるが、多少、水分があってもシラノール縮合触媒がないと反応性珪素基を有する重合体が硬化しにくいので1液型ほど完全な脱水は必要ない。

【0006】

重合体を硬化させるための水分源として上記の金属塩の水和物を用いる場合、1液型の硬化性組成物にすることはできない。これは、重合体とシラノール縮合触媒と金属塩の水和物を混合するとすぐに硬化が始まるからである。

また、シラノール縮合触媒としてチタン化合物やスズ化合物がよく用いられるが、これらは水分があると分解するものが多く、金属塩の水和物によってもシラノール縮合触媒が分解すると予想される。したがって、金属塩の水和物を水分源として用いる場合、金属塩の水和物を使用（硬化）直前に硬化性組成物に添加するか、上記2液型組成物のうち重合体成分が添加されている主剤に配合する。

【0007】

しかしながら、金属塩水和物のみを使用（硬化）直前に混合するのは不便である。また、金属塩の水和物を主剤に配合すると、僅かながら反応性珪素基を有する重合体の硬化が進んで主剤の粘度が上昇するという問題がある。

さらに、シーリング材などには、接着性付与剤としてシランカップリング剤がよく併用される。しかしながら、シランカップリング剤は水分と反応しやすいため、添加剤として用いたくても主剤にも硬化剤にも配合できないという問題がある。たとえば、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 $\text{ONCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ のようなシランカップリング剤は、主剤に添加すると金属塩の水和物と反応するし、硬化剤に添加するとシラノール縮合触媒によって分解され、シランカップリング剤として、接着性付与剤などの作用をしなくなる。

【0008】

特開平10-182992号公報には、湿分硬化性ポリイソブチレンなどの、ケイ素原子に結合した加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基を有する飽和炭化水素系重合体と、水分の供給源である金属塩水和物を用いる硬化性組成物において、保存中に組成物の粘度が上昇し

ないものを提供することと、さらに、シランカップリング剤のような水分と反応しやすい反応性珪素基を有する化合物を配合できる硬化性組成物を提供することを目的とした硬化性組成物の発明が開示されている。この発明では、2液型あるいは多液型の硬化性組成物とし、金属塩水和物をシラノール縮合触媒を含有する硬化剤の中に添加する。すなわち、この発明に係る硬化性組成物は、(A)ケイ素原子に結合した加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基を有する飽和炭化水素系重合体を含有する主剤と、(B)シラノール縮合触媒および金属塩の水和物を含有する硬化剤、の少なくとも2液からなる2液型あるいは多液型の硬化性組成物である。

【0009】

しかしながら、この公報に記載されている発明で飽和炭化水素系重合体として用いられるイソブチレン系重合体は、硬化速度、耐候性が不十分であるため、その改良が望まれる。

なお、この公報には、非共役ポリエンである特定の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から誘導される構成単位を有し、かつ、分子中に特定の加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを含有する2液あるいは3液以上の硬化性ゴム組成物は開示されていない。

【0010】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、水分の供給源として金属塩水和物を用いる新規な硬化性ゴム組成物およびその用途を提供することを目的としている。

また、本発明は、保存中に組成物の粘度が上昇せず、しかも、硬化速度が速く、耐候性に優れる硬化性ゴム組成物およびその用途を提供することを目的としている。

【0011】

さらに、本発明は、シランカップリング剤のような水分と反応し易い反応性珪素基を有する化合物を配合することができる硬化性ゴム組成物およびその用途を

提供することを目的としている。

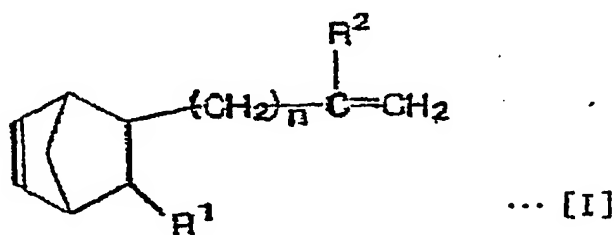
【 0 0 1 2 】

【発明の概要】

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、
非共役ポリエンである下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも
一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ
分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル
基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A)
を含有する主剤 (I)、および
シラノール縮合触媒 (B) と水あるいは金属塩の水和物 (C) とを含有する硬
化剤 (II)、
の少なくとも2液からなる2液型もしくは多液型の硬化性ゴム組成物であること
を特徴としている。

【 0 0 1 3 】

【化10】



【 0 0 1 4 】

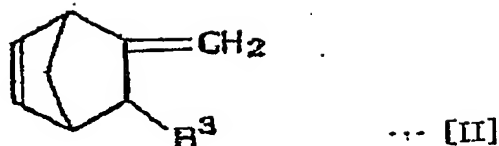
[式中、nは0ないし10の整数であり、

R^1 は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R^2 は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である。]

【 0 0 1 5 】

【化11】



【0016】

[式中、 R^3 は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である。]

【0017】

【化12】



【0018】

[式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり

aは0、1または2の整数である。]

前記シラノール縮合触媒(B)としては、4価の錫化合物が望ましい。

【0019】

前記4価の錫化合物としては、ジアルキル錫ジアルコキサイドが好ましい。

前記金属塩の水和物(C)としては、アルカリ金属塩の水和物またはアルカリ土類金属塩の水和物を用いることができる。

本発明においては、前記主剤(I)中に、さらにシランカップリング剤が配合されていてもよい。

【0020】

前記シランカップリング剤としては、ケイ素原子に結合した加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基、および1級

アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基およびイソシアヌレートからなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有する化合物が好ましい。

【0021】

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、水分の供給源として金属塩水和物を用いることができ、しかも、保存中に組成物の粘度が上昇しない。また、本発明に係る硬化性ゴム組成物は、シランカップリング剤のような水分と反応し易い反応性珪素基を有する化合物を配合することができる。

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、貯蔵後においても硬化性（硬化速度）の低下が殆ど無く、金属塩の水和物を主剤側より除くことにより主剤の粘度が下がり、組成物の取扱を容易にできるといった利点もある。

【0022】

本発明に係る他の硬化性ゴム組成物は、

前記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (C) を含有する主剤 (I)、およびシラノール縮合触媒 (B) と水あるいは金属塩の水和物 (C) とを含有する硬化剤 (II)、

の少なくとも2液からなる2液型もしくは多液型の架橋可能なゴム組成物であって、

電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジヤーの用途に用いられることを特徴としている。

【0023】

前記電気・電子部品の用途としては、たとえば重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着剤；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材が挙げられる。

前記シーリング材は、たとえば冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロンまたは漏電ブレーカー用のシール材として用いられる。

【0024】

前記ポッティング材は、たとえばトランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために用いられる。

前記コーティング材は、高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドICの回路素子；HIC；電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤーのパッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために用いられる。

【0025】

前記接着剤は、ブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために用いられる。

前記輸送機の用途としては、たとえば自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途が挙げられる。

前記自動車の用途としては、具体的には、自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルター用のシーリング材；イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドIC用のポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラスもしくはエンジンコントロール基板用のコーティング材；またはオイルパンのガスケット、タイミングベルトカバーのガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシールもしくはミラー用の接着剤の用途が挙げられる。

【0026】

前記船舶の用途としては、具体的には、配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；または電線もしくはガラス用の接着剤の用途が挙げられる。

前記土木・建築の用途としては、たとえば商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはシャowerケースにおける内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、ス

レート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートの用途に用いられる。

【 0 0 2 7 】

前記医療の用途としては、たとえば医療用ゴム栓、シリンジガasketもしくは減圧血管用ゴム栓用のシール材料が挙げられる。

前記レジャーの用途としては、たとえばスイミングキャップ、ダイビングマスクもしくは耳栓用のスイミング部材；またはスポーツシューズもしくは野球グローブ用のゲル緩衝部材が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

本発明に係るシーリング材、ポッティング材、コーティング材、および接着剤は、

前記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (C) を含有する主剤 (I)、および

シラノール縮合触媒 (B) と水あるいは金属塩の水和物 (C) とを含有する硬化剤 (II)、

の少なくとも2液からなる2液型もしくは多液型の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴としている。

【 0 0 2 9 】

また、本発明に係る発泡材組成物は、

前記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (C) を含有する主剤 (I)、および

シラノール縮合触媒 (B) と水あるいは金属塩の水和物 (C) とを含有する硬化剤 (II)、

の少なくとも2液からなる2液型もしくは多液型の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴としている。

【 0 0 3 0 】

この発泡材組成物は、その縮合時に生成する気体を発泡剤として用いることができる。

【 0 0 3 1 】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る硬化性ゴム組成物およびその用途について具体的に説明する。

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、2液型もしくは多液型の硬化性ゴム組成物であり、シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)を含有する主剤(I)、およびシラノール縮合触媒(B)と水あるいは金属塩の水和物(C)とを含有する硬化剤(II)、の少なくとも2液からなる。この主剤(I)中に、さらにシランカップリング剤が配合されていてもよい。

【0032】

主剤(I)

[シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)]

本発明で用いられるシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、下記一般式[III]で表わされる加水分解性シリル基を含有しており、特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A₀)に、特定のケイ素化合物をハイドロシリレーション反応(ヒドロシリル化反応)させることなどにより得ることができる。

【0033】

【化13】



【0034】

一般式[III]において、Rは、非置換または置換の炭素原子数1~12の1価炭化水素基であり、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さない1価炭化水素基であり、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、これらの炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子等のハロゲン原子な

どで置換した基が挙げられる。

【0035】

また、Xは、ハイドライド基（-H）、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基、またはアミノ基である。

ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、酸アミド基およびチオアルコキシ基の具体例は、後述する一般式 [IV] 中のXにおけるこれらの基の具体例と同じ基が挙げられる。

【0036】

aは0、1または2の整数であり、好ましくは0または1である。

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0)

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0)は、エチレンと、炭素原子数3～20の α -オレフィンと、非共役ポリエンとのランダム共重合体である。

【0037】

このような炭素原子数3～20の α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数3～10の α -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

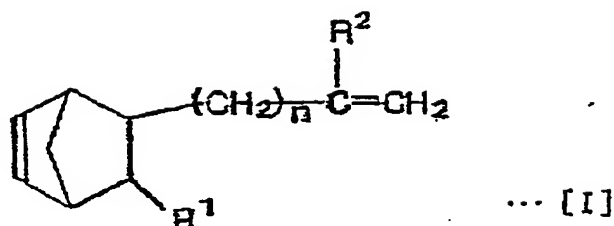
【0038】

これらの α -オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。

本発明で用いられる非共役ポリエンは、下記の一般式 [I] または [II] で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物である。

【0039】

【化14】



【0040】

一般式 [I] において、 n は0ないし10の整数であり、

R^1 は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R^1 の炭素原子数1～10のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、 t -ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

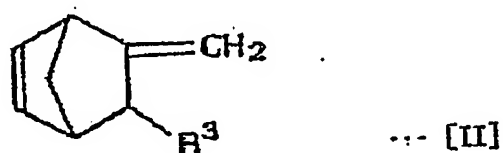
【0041】

R^2 は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である。

R^2 の炭素原子数1～5のアルキル基の具体例としては、上記 R^1 の具体例のうち、炭素原子数1～5のアルキル基が挙げられる。

【0042】

【化15】



【0043】

一般式 [II] において、 R^3 は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である。

R^3 のアルキル基の具体例としては、上記 R^1 のアルキル基の具体例と同じアルキル基を挙げることができる。

上記一般式 [I] または [II] で表わされるノルボルネン化合物としては、具体的には、5-メチレン-2- ノルボルネン、5-ビニル-2- ノルボルネン、5- (2-プロペニル) -2- ノルボルネン、5- (3-ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (1-メチル-2- プロペニル) -2- ノルボルネン、5- (4-ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (1-メチル-3- ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (5-ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (1-メチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (2,3-ジメチル-3- ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (2-エチル-3- ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (6-ヘプテニル) -2- ノルボルネン、5- (3-メチル-5- ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (3,4-ジメチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (3-エチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (7-オクテニル) -2- ノルボルネン、5- (2-メチル-6- ヘプテニル) -2- ノルボルネン、5- (1,2-ジメチル-5- ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (5-エチル-5- ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (1,2,3-トリメチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネンなど挙げられる。このなかでも、5-ビニル-2- ノルボルネン、5-メチレン-2- ノルボルネン、5- (2-プロペニル) -2- ノルボルネン、5- (3-ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (4-ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (5-ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (6-ヘプテニル) -2- ノルボルネン、5- (7-オクテニル) -2- ノルボルネンが好ましい。これらのノルボルネン化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【 0 0 4 4 】

上記ノルボルネン化合物たとえば5-ビニル-2- ノルボルネンの他に、本発明の目的とする物性を損なわない範囲で、以下に示す非共役ポリエンを併用することもできる。

このような非共役ポリエンとしては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4- ヘキサジエン、4-メチル-1,4- ヘキサジエン、5-メチル-1,4- ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4- ヘキサジエン、7-メチル-1,6- オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；

メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2- ノルボルネン、5-メチレン-2- ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2- ノルボルネン、5-ビニリデン-2- ノル

ボルネン、6-クロロメチル-5- イソプロペニル-2- ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；

2,3-ジイソプロピリデン-5- ノルボルネン、2-エチリデン-3- イソプロピリデン-5- ノルボルネン、2-プロペニル-2,2- ノルボルナジエン等のトリエンなどが挙げられる。

【0045】

上記のような諸成分からなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) は、以下のような特性を有している。

(i) エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとのモル比 (エチレン/ α -オレフィン)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) は、

(a) エチレンで導かれる単位と (b) 炭素原子数3~20の α -オレフィン (以下単に α -オレフィンということがある) から導かれる単位とを、40/60~95/5、好ましくは50/50~90/10、さらに好ましくは55/45~85/15、特に好ましくは60/40~80/20のモル比 [(a)/(b)] で含有している。

【0046】

このモル比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(ii) ヨウ素価

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) のヨウ素価は、0.5~50 (g/100g)、好ましくは0.8~40 (g/100g)、さらに好ましくは1~30 (g/100g)、特に好ましくは1.5~25 (g/100g) である。

【0047】

このヨウ素価が上記範囲内にあると、加水分解性シリル基を目的とする含有量に調整でき、耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、耐環境劣化性 (= 耐熱老化性) に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ヨウ素価が50を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

(iii) 極限粘度

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) の 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.001~2 dl/g、好ましくは 0.01~2 dl/g、さらに好ましくは 0.05~1.0 dl/g、より好ましくは 0.05~0.7 dl/g、特に好ましくは 0.1~0.5 dl/g であることが望ましい。

【0048】

この極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪みに優れた架橋ゴム成形体を提供できる、流動性に優れたゴム組成物が得られる。

(iv) 分子量分布 (M_w/M_n)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) の GPC により測定した分子量分布 (M_w/M_n) は、3~100、好ましくは 3.3~75、さらに好ましくは 3.5~50 である。

【0049】

この分子量分布 (M_w/M_n) が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) は、下記化合物 (H) および (I) を主成分として含有する触媒の存在下に、重合温度 30~60℃、特に 30~59℃、重合圧力 4~12 kgf/cm²、特に 5~8 kgf/cm²、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比 (非共役ポリエン/エチレン) 0.01~0.2 の条件で、エチレンと、炭素原子数 3~20 の α -オレフィンと、上記一般式 [I] または [II] で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物とをランダム共重合することにより得られる。共重合は、炭化水素媒体中で行なうのが好ましい。

(H) $VO(OR)_nX_{3-n}$ (式中、R は炭化水素基であり、X はハロゲン原子であり、n は 0 または 1~3 の整数である) で表わされる可溶性バナジウム化合物、または VX_4 (X はハロゲン原子である) で表わされるバナジウム化合物。

【0050】

上記可溶性バナジウム化合物 (H) は、重合反応系の炭化水素媒体に可溶性の

成分であり、具体的には、一般式 $VO(OR)^aX^b$ または $V(OR)^cX^d$ (式中、R は炭化水素基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a + b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c + d \leq 4$) で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げることができる。

【0051】

より具体的には、 $VOCl_3$ 、 $VO(OC_2H_5)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_2Cl$ 、 $VO(O-iso-C_3H_7)Cl_2$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、 $VOBr_3$ 、 $VC l_4$ 、 $VOCl_3$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)_3$ 、 $VC l_3 \cdot 2OC_6H_{12}OH$ などを例示することができる。

(I) $R'_mAlX'_{3-m}$ (R' は炭化水素基であり、X' はハロゲン原子であり、m は 1 ~ 3 である) で表わされる有機アルミニウム化合物。

【0052】

上記有機アルミニウム化合物 (I) としては、具体的には、

トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^1_{0.5}Al(OR^1)_{0.5}$ など表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0053】

本発明において、上記化合物（H）のうち、 VOCl_3 で表わされる可溶性バナジウム化合物と、上記化合物（I）のうち、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Al}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ のブレンド物（ブレンド比は1/5以上）を触媒成分として使用すると、ソックスレー抽出（溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3時間、メッシュ：325）後の不溶解分が1%以下であるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（ A_0 ）が得られるので好ましい。

【0054】

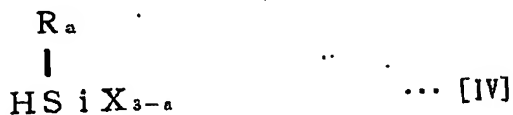
また、上記共重合の際に使用する触媒として、いわゆるメタロセン触媒たとえば特開平9-40586号公報に記載されているメタロセン触媒を用いても差し支えない。

ケイ素化合物

本発明で用いられるケイ素化合物は、下記一般式【IV】で表わされる。

【0055】

【化16】



【0056】

一般式【IV】において、Rは、非置換または置換の炭素原子数1～12の1価炭化水素基、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さない1価炭化水素基であり、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシ

ル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、これらの炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子等のハロゲン原子などで置換した基が挙げられる。

【0057】

また、Xは、ハイドライド基（-H）、ハロゲン基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基、またはアミノ基である。

ハロゲン基としては、たとえば、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0058】

アルコキシル基としては、たとえば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、プロポキシブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、フェノキシ基、などが挙げられる。

アシルオキシ基としては、たとえば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる。

【0059】

ケトキシメート基としては、たとえば、アセトキシメート基、ジメチルケトキシメート基、ジメチルケトキシメート基、シクロヘキシルメート基などが挙げられる。

アミド基としては、たとえば、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジフェニルアミド基などが挙げられる。

【0060】

酸アミド基としては、たとえば、カルボン酸アミド基、マレイン酸アミド基、アクリル酸アミド基、イタコン酸アミド基などが挙げられる。

チオアルコキシ基としては、たとえば、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオイソプロポキシ基、チオイソブトキシ基、sec-チオブトキシ基、tert-チオブトキシ基、チオペンチルオキシ基、チオヘキシルオキシ基、チオフェノキシ基などが挙げられる。

【0061】

アミノ基としては、たとえば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

これらの中では、アルコキシル基、特に炭素原子数1～4のアルコキシル基が好ましい。

上記一般式 [IV] における a は 0、1 または 2 の整数であり、好ましくは 0 または 1 である。

【0062】

上記一般式 [IV] で表わされるケイ素化合物としては、具体的には、

トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、エチルジクロロシラン、ジエチルクロロシラン、フェニルジクロロシラン、ジフェニルクロロシラン等のハロゲン化シラン類；

トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、エチルジメトキシシラン、ブチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、エチルジエトキシシラン、ブチルエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン類；

トリアセトキシシラン、メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン等のアシロキシシラン類；

トリス（アセトキシメート）シラン、ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（メチルエチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシラン等のケトキシメートシラン類；

アミノキシシラン、トリアミノキシシラン等のアミノオキシシラン類；

メチルジアミノシラン、トリアミノシラン等のアミノシラン類などが挙げられる。これらの中では、特にアルコキシシラン類が望ましい。

【0063】

上記一般式 [IV] で表わされるケイ素化合物は、上記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) 中の二重結合 1 モル当たり、0

・ 0.1～5 モル、好ましくは 0.05～3 モルとすることが好ましい。

ハイドロシリレーション反応は、遷移金属錯体の触媒を使用して行なう。

このような触媒としては、たとえば白金、ロジウム、コバルト、パラジウムおよびニッケルから選ばれるVIII族遷移金属錯体化合物が有効に使用される。これらの中では、特に塩化白金酸、白金オレフィン錯体のような白金系触媒が好ましい。この場合、触媒の使用量は触媒量であるが、好ましくは反応物（エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A₀）に対して、金属単位として0.1～10,000ppm、好ましくは1～1000ppm、特に好ましくは20～200ppmである。このハイドロシリレーション反応の好適な温度は30～180℃、好ましくは60～150℃である。また、このハイドロシリレーション反応は、必要に応じて加圧下で行なうことができる。反応時間は10秒～10時間程度である。

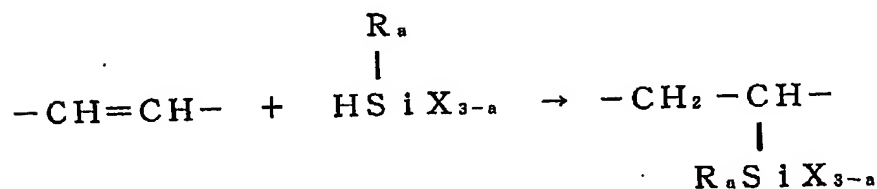
【0064】

なお、この反応では、溶剤は使用してもしなくてもよいが、使用する場合はエーテル類、炭化水素類のような不活性溶剤が好ましい。

本発明においては、上記ハイドロシリレーション反応により、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A₀）中の二重結合に、上記一般式【IV】で表わされるケイ素化合物のSiH基が付加した、下記のような加水分解性シリル基含有のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）が得られる。

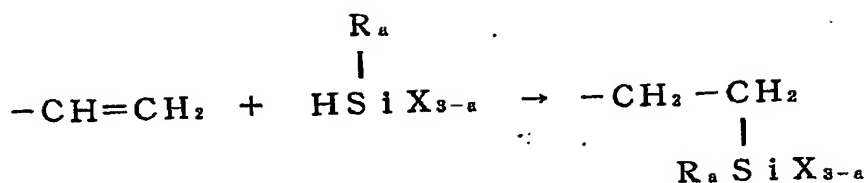
【0065】

【化17】



【0066】

【化 18】

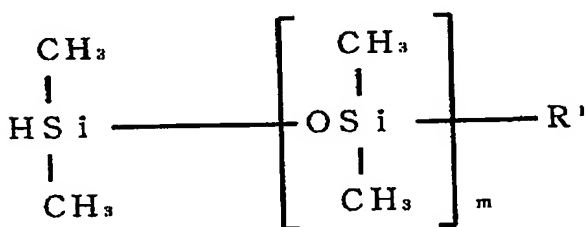


【0067】

なお、上記一般式【IV】で表わされる加水分解性シリル基含有化合物とともに、下記式で表わされる片末端水素変性シロキサンを付加させて、シロキサンの特徴である耐候性、滑り性、ガス透過性を付与することも可能である。

【0068】

【化 19】



【0069】

(式中、R¹は、一般式【IV】におけるRと同様、非置換または置換の炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、特にアルキル基であることが好ましい。また、mは5～200の整数であり、特に10～150の整数が好ましい。)

硬化剤(II)

本発明で用いられる硬化剤(II)は、シラノール縮合触媒(B)と、水あるいは金属塩の水和物(C)とを含有している。

【0070】

〔シラノール縮合触媒(B)〕

本発明で用いられる硬化剤(II)成分の1つであるシラノール縮合触媒(B)としては、従来公知のものを使用することができ、具体的には、

テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類

;

ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマレート、ジオクチル錫ジパーサテート、ナフテン酸錫等の錫カルボン酸塩類;

ジブチル錫ジメトキシサイド、ジブチル錫ジフェノキシサイド、ジブチル錫ジイソプロポキシサイド等の錫アルコキシサイド類;

ジブチル錫オキシサイド、ジオクチル錫オキシサイド等の錫オキシサイド類;

ジブチル錫オキシサイドとフタル酸エステルとの反応物;

ジブチル錫ビスアセチルアセトナート;

アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類;

ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類;

オクチル酸鉛;

ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7(DBU)等のアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩;

過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；

過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物；

γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒などを挙げることができる。

【0071】

これらの触媒のなかで室温での速硬化が必要な場合、4価の錫化合物、特にジアルコキシ錫ジアルコキサイドを用いるのがよく、特にジブチル錫ビスアセチルアセトナート、ジブチル錫ジメトキサイド、ジブチル錫ジプロポキサイドが好ましい。ジアルキル錫ジアルコキサイドなどの4価の錫化合物は、水あるいは金属塩の水和物と（硬化剤側にて）混合してもその失活は殆どなく、貯蔵後も硬化速度の低下は起こらないので、4価の錫化合物を硬化触媒として用いるとき、本発明の効果は顕著に発揮される。

【0072】

これらの触媒は、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

硬化剤（II）成分中のシラノール硬化触媒（B）の配合量は、主剤（I）成分中のシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して、好ましくは0.1～20重量部程度、さらに好ましくは1～10重量部である。シラノール硬化触媒（B）の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、シラノール硬化触媒（B）の配合量がこの範囲を上回ると硬化時に局所的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ難くなるほか、ポットライフが短くなり過ぎ、作業性の点からも好ましくない。

【0073】

[水あるいは金属塩の水和物（C）]

本発明で用いられる硬化剤（II）成分中の水あるいは金属塩の水和物（C）のうち、金属塩の水和物は、主剤（I）成分中のシリル基含有エチレン・ α -オレ

フィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) の縮合硬化時に必要な水分の供給源として作用し、架橋構造の形成を促進する。

【0074】

このような、金属塩の水和物は、通常市販されているものを広く用いることができ、たとえばアルカリ土類金属塩の水和物、その他の金属塩の水和物等が挙げられる。具体的には、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlNa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KNaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などが挙げられる。

【0075】

これらの中でも、アルカリ金属塩の水和物およびアルカリ土類金属塩の水和物が好ましく、具体的には、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ などが好ましく用いられる。

上記のような金属塩の水和物は、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて

用いることができる。

【0076】

また、水を用いる場合は、本発明で用いられる水は、シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100重量部に対して、好ましくは0.01~25重量部、より好ましくは0.05~15重量部、さらに好ましくは0.2~5重量部の割合で使用することが望ましい。

また、金属塩の水和物は、加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100重量部に対して、好ましくは0.01~50重量部、より好ましくは0.1~30重量部、さらに好ましくは1~20重量部、特に好ましくは2~10重量部の割合で使用するのが望ましい。

【0077】

上記の水や金属塩の水和物は、それぞれ1種単独で、あるいは2種以上混合して用いることができる。

その他の成分

本発明に係る硬化性ゴム組成物には、種々の添加物を配合することができる。

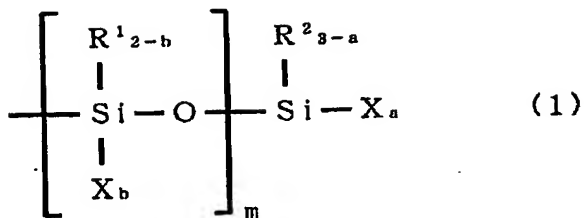
その代表的な添加剤は接着性付与剤である。その代表例としては、シランカップリング剤を挙げることができる。ただし、シランカップリング剤以外の接着性付与剤も用いることができる。

【0078】

シランカップリング剤は、加水分解性基が結合したケイ素原子を含む基(以下加水分解性ケイ素基という)およびそれ以外の官能基を有する化合物である。この加水分解性ケイ素基の例としては、下記一般式(1)、好ましくは下記一般式(2)で表わされる基を挙げることができる。

【0079】

【化20】



【0080】

一般式(1)において、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数7~20のアラルキル基または $(R')_3SiO-$ (R' は、それぞれ独立に、炭素原子数1~20の置換あるいは非置換の炭化水素基である)で示されるトリオルガノシロキシ基である。

【0081】

また、 X は加水分解性基である。

さらに、 a は0、1、2、3のいずれかであり、 b は0、1、2のいずれかであり、 a と b とが同時に0になることはない。また、 m は0または1~19の整数である。

上記一般式(2)において、 R^2 、 X 、 a は、それぞれ上記一般式(1)における R^2 、 X 、 a と同じである。

【0082】

このような加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基が挙げられるが、

性組成物として使用することが可能である。

【0096】

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、特に複層ガラス用シーリング材に有用であり、フロートガラス、表面処理された各種熱線反射ガラス、および純アルミや陽極酸化アルミ等のスペーサーに対して長期間にわたり安定した接着性を発現する。

硬化性ゴム組成物およびその用途

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、以上詳述したような加水分解性シリル基含有のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを(A)成分とする硬化性組成物を含めて、次のような硬化性組成物、すなわち、前記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体(D)を含有する主剤(I)、およびシラノール縮合触媒(B)と水あるいは金属塩の水和物(C)とを含有する硬化剤(II)、の少なくとも2液からなる硬化性ゴム組成物は、電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途などに好適に用いられる。

【0097】

電気・電子部品の用途としては、具体的には、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着材；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材などが挙げられる。

上記シーリング材は、たとえば冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロン、漏電ブレーカー用のシール材として好適に用いられる。

【0098】

上記ポッティング材は、たとえばトランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために好適に用いられる。

上記コーティング材は、たとえば高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドIC等の各種回路素子；HIC、電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュー

ル；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤー等のパッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために好適に用いられる。

【 0 0 9 9 】

上記接着剤は、たとえばブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために好適に用いられる。

上記輸送機の用途としては、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途がある。

自動車の用途としては、たとえば自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルターのシーリング材；イグナイタ H I C もしくは自動車用ハイブリッド I C のポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラス、エンジンコントロール基板のコーティング材；またはオイルパンもしくはタイミングベルトカバー等のガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシール、ミラー用の接着剤などが挙げられる。

【 0 1 0 0 】

船舶の用途としては、たとえば配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；電線もしくはガラス用の接着剤などが挙げられる。

上記の土木建築の用途としては、たとえば商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケース等における内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートなどが挙げられる。

【 0 1 0 1 】

上記の医療の用途としては、たとえば医薬用ゴム栓、シリンジガスケット、減圧血管用ゴム栓などが挙げられる。

上記のレジャーの用途としては、たとえばスイミングキャップ、ダイビングマスク、耳栓等のスイミング部材；スポーツシューズ、野球グローブ等のゲル緩衝

部材などが挙げられる。

【0102】

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、電気・電子部品、輸送機、土木建築、レジヤ等用途において、シーリング材（シール材）、ポッティング材、コーティング材、接着剤として好適に用いることができる。

【0103】

【発明の効果】

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、硬化に必要な水分の供給源として水あるいは金属塩水和物をシラノール縮合触媒とともに含有しているが、貯蔵後の組成物の硬化性（硬化速度）の低下が殆ど無く、しかも、硬化速度が速く、耐候性に優れている。また、本発明に係る硬化性ゴム組成物は、さらにシランカップリング剤のような水分と反応し易い反応性珪素基を有する化合物を配合することができ、保存中に架橋反応が進まず組成物の粘度が上昇しない。

【0104】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

なお実施例、参考例で用いた共重合体ゴムの組成、ヨウ素価、極限粘度 $[\eta]$ 、分子量分布 (M_w/M_n) は、次のような方法で測定ないし求めた。

(1) 共重合体ゴムの組成

共重合体ゴムの組成は ^{13}C -NMR法で測定した。

(2) 共重合体ゴムのヨウ素価

共重合体ゴムのヨウ素価は、滴定法により求めた。

(3) 極限粘度 $[\eta]$

共重合体ゴムの極限粘度 $[\eta]$ は、135℃デカリン中で測定した。

(4) 分子量分布 (M_w/M_n)

共重合体ゴムの分子量分布は、GPCにより求めた重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) で表わした。GPCには、カラムに東ソー（株）製のGMH-HT、GMH-HTLを用い、溶媒にはオルソジクロ

ロベンゼンを用いた。

【0105】

また、実施例、参考例で行なった硬化速度試験および促進耐候試験は、下記の方法に従って行なった。

(1) 硬化速度試験

硬化性組成物（原材料）をモールド（ $20 \times 80 \times 5 \text{ mm}$ ）内に満たし、 23°C 、 $50\% \text{ RH}$ の条件で24時間養生した。

【0106】

次いで、上記のようにして得られた硬化物を剥がし、硬化した部分の厚みを、スプリング力の弱いダイヤルゲージで 0.1 mm 単位まで測定した。その測定した厚みが 5 mm 以上である場合は○、 5 mm 未満である場合は×で硬化速度の評価を表した。

(2) 促進耐候試験

J I S B - 7 7 5 3 に準拠して、サンシャイン・カーボンアーク・ウェザロメーターを用い、耐候性試験を行なった。

【0107】

<試験条件>

照射・降雨サイクル：120分照射／18分降雨

ブラックパネル温度： $63 \pm 2^\circ\text{C}$

槽内温度： $40 \pm 2^\circ\text{C}$

照射時間：500時間

【0108】

【製造例1】

[シリル基含有エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）の製造]

攪拌羽根を備えた実質内容積100リットルのステンレス製重合器（攪拌回転数= 250 rpm ）を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと5-ビニル-2-ノルボルネンとの三元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを60リットル、エチレンを 2.5 kg 、プロピレンを 4.0 kg 、5-ビニル-2-ノ

ルボルネンを380gの速度で、また、水素を700リットル、触媒としてVO
(OEt)₂Clを45ミリモル、Al(Et)_{1.5}Cl_{1.5}を315ミリモルの
速度で連続的に供給した。

【0109】

以上に述べたような条件で共重合反応を行なうと、エチレン・プロピレン・5-
ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A₀-1)が均一な溶液状態で得
られた。

その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを
添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒か
ら分離したのち、55℃で48時間真空乾燥を行なった。

【0110】

上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン
ランダム共重合体ゴム(A₀-1)は、エチレン含量が68モル%であり、135
℃デカリン中で測定した極限粘度[η]が0.2dl/gであり、ヨウ素価(I
V)が10(g/100g)であり、Mw/Mnが1.5であった。

上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン
ランダム共重合体ゴム(A₀-1)100gに、2%塩化白金酸のトルエン溶液0
.3gを加え、メチルジメトキシシラン1.5gを仕込み、120℃で2時間反
応させた。反応後、過剰のメチルジメトキシシランと溶剤(トルエン)を留去し
たところ、ジメトキシメチルシリル基(-SiCH₃(OCH₃)₂)を含有する
エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-
1)1-1.5gが得られた。

【0111】

【製造例2】

〔飽和炭化水素系重合体の製造〕

1リットル容量の耐圧ガラス製オートクレーブに、p-DCC(下記化合物A)
7.5ミリモルを入れ、攪拌用羽根、三方コックおよび真空ラインを取り付けた
後、内部を窒素置換した。

【0112】

その後、三方コックの一方から窒素を流しながら、注射器を用いてオートクレープにモレキュラーシーブ処理によって乾燥させた溶媒、トルエン 330 ml、ヘキサン 141 ml を導入し、次いで、添加剤 α -ピコリン 3.0 ミリモルを添加した。

次に、酸化バリウムを充填したカラムを通過させることにより脱水したイソブチレンが 113 g 入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続した後、容器本体を -70°C のドライアイス-アセトンバスに浸漬し、重合器内部を攪拌しながら 1 時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減圧した後、ニードルバルブを開け、イソブチレンを耐圧ガラス製液化ガス採取管から重合容器に導入した。その後三方コックの一方から窒素を流すことにより常圧に戻した。

【0113】

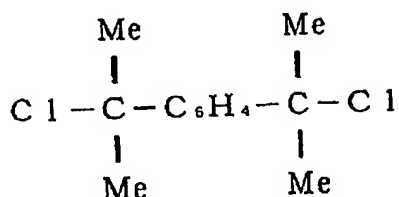
次に、重合容器内が -70°C で安定していることを確認し、 TiCl_4 7.18 g (3.8 ミリモル) を注射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、2 時間経過した時点で、アリルトリメチルシラン 2.57 g (22.5 ミリモル) を添加した。さらに 1 時間反応させた後、反応混合物を水に注ぎ込むことにより触媒を失活させた。次に有機層を純水により 3 回洗浄した後分液し、溶剤を減圧留去することにより、アリル末端のイソブチレンポリマーを得た。

【0114】

なお、化合物 A の構造は下記に示す通りである。

【0115】

【化 21】



【0116】

次いで、得られたアリル末端のイソブチレンポリマー 100 g を、*n*-ヘプタン

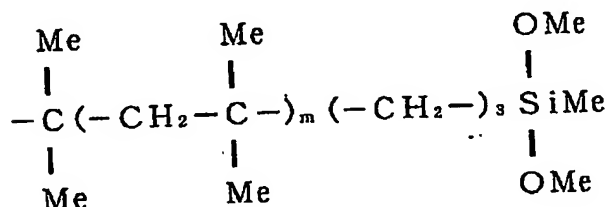
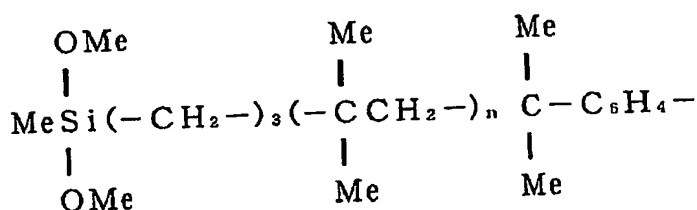
50 ml に溶解し、約70℃まで昇温した後、メチルジメトキシシラン1.2 [eq. / アリル基]、白金（ビニルシロキサン）錯体 1×10^{-4} [eq. / アリル基] を添加し、ヒドロシリル化反応を行なった。FT-IRにより反応追跡を行い、約4時間で 1640 cm^{-1} のオレフィン由来の吸収が消失したのを確認し、反応を停止した。

【0117】

次いで、反応溶液を減圧濃縮することにより、下式で示される両末端に反応性ケイ素を有するイソブチレンポリマーが得られた。

【0118】

【化22】



【0119】

上記のようにして得られたポリマーの収量より収率を算出するとともに、数平均分子量 (M_n) および M_w/M_n をGPC法により、また末端構造を300 MHz ^1H -NMR分析により各構造に帰属するプロトン（開始剤由来のプロトン：6.5～7.5 ppm、ポリマー末端由来のケイ素原子に結合したメチルプロトン：0.0～0.1 ppm、およびメトキシプロトン：3.5～3.4）の共鳴信号の強度を測定、比較することにより求めた。ポリマーの分析値は、 $M_n = 11416$ 、 $M_n/M_w = 1.47$ 、 $F_n(\text{シリル}) = 1.95$ であった（数平

均分子量はポリスチレン標準品を用いた相対的値、 F_n (シリル) はイソブチレンポリマー 1 分子当たりの末端シリル官能基の個数)。

【 0 1 2 0 】

【実施例 1】

製造例 1 で得られたシリル基含有エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) 100 重量部に対し、パラフィン系プロセスオイル [出光興産 (株) 製、商品名 ダイアナプロセス PS-32] 90 重量部、重質炭酸カルシウム [白石カルシウム (株) 製、商品名 PO320B] 180 重量部、膠質炭酸カルシウム [白石工業 (株) 製、商品名 EDS-D10A] 50 部、タルク [丸尾カルシウム (株) 製、商品名 LMR] 100 重量部、老化防止剤 1 [チバガイギー (株) 製、商品名 イルガノックス 1010] 1 重量部、老化防止剤 2 [住友化学 (株) 製、商品名 スミソープ 400] 1 重量部、老化防止剤 3 [三共 (株) 製、商品名 サノール LS-765] 1 重量部、光安定剤 [三新化学工業 (株) 製、商品名 サンダント NBC] 3 重量部、光硬化性樹脂 [東亜合成 (株) 製、商品名 アロニクス M400] 3 重量部、チクソ性付与剤 [楠本化成 (株) 製、商品名 ディスパロン #305] 5 重量部、シランカップリング剤 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン [日本ユニカー (株) 製、商品名 Y-9030] 4 重量部を加え、三本ペイントロールでよく混練し参考例 1 の主剤とした。

【 0 1 2 1 】

また、シラノール縮合触媒としてジブチル錫ビスアセチルアセトナート [日東化成 (株) 製、商品名 U-220] 4 重量部、芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 4 重量部、パラフィン系プロセスオイル [出光興産 (株) 製、商品名 ダイアナプロセス PS-32] 10 重量部、重質炭酸カルシウム [丸尾カルシウム (株) 製、商品名 スノーライト SS] 20 重量部、カーボンブラック [三菱化成 (株) 製、商品名 CB #30] 2.5 重量部をディスパーザルカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所 (株) 製のエクセル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数 10000 rpm で 10 分間攪拌する操作を 3 回行なうことにより実施例 1 の硬化剤を調製した。

【0122】

上記の組成物は、密封したガラス瓶にいれ、50℃のパーフェクトオープン中に1ヶ月保存し、主剤の粘度を測定した。

粘度の測定は、東京計器（株）製B型粘度計（BS型）にて、No. 7のローターを用い、23℃にて行なった。

主剤調製直後の主剤の10rpm粘度は、8525ポイズであった。また、保存後の主剤の10rpm粘度は、9020ポイズであった。

【0123】

【参考例1～2】

製造例2で得られた重合体100重量部に対し、パラフィン系プロセスオイル【出光興産（株）製、商品名 ダイアナプロセスPS-32】90重量部、重質炭酸カルシウム【白石カルシウム（株）製、商品名 PO320B】180重量部、膠質炭酸カルシウム【白石工業（株）製、商品名 EDS-D10A】50部、タルク【丸尾カルシウム（株）製、商品名 LMR】100重量部、老化防止剤1【チバガイギー（株）製、商品名 イルガノックス1010】1重量部、老化防止剤2【住友化学（株）製、商品名 スミソープ400】1重量部、老化防止剤3【三共（株）製、商品名 サノールLS-765】1重量部、光安定剤【三新化学工業（株）製、商品名 サンダントNBC】3重量部、光硬化性樹脂【東亜合成（株）製、商品名 アロニクスM400】3重量部、チクソ性付与剤【楠本化成（株）製、商品名 ディスパロン#305】5重量部、シランカップリング剤γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン【日本ユニカー（株）製、商品名 Y-9030】4重量部を加え、三本ペイントロールでよく混練し参考例1の主剤とした。

【0124】

また、シラノール縮合触媒としてジブチル錫ビスアセチルアセトナート【日東化成（株）製、商品名 U-220】4重量部、芒硝（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）4重量部、パラフィン系プロセスオイル【出光興産（株）製、商品名 ダイアナプロセスPS-32】10重量部、重質炭酸カルシウム【丸尾カルシウム（株）製、商品名 スノーライトSS】20重量部、カーボンブラック【三菱化成

(株)製、商品名 CB#30] 2.5重量部をディスボザルカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所(株)製のエクセル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数10000rpmで10分間攪拌する操作を3回行なうことにより参考例1の硬化剤を調製した。

【0125】

さらに、参考例2として、参考例1の主剤に芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)を4重量部添加したものを主剤、参考例1の硬化剤に芒硝を添加しないものを硬化剤として、参考例1と同様の試験に用いた。

上記の組成物はそれぞれ密封したガラス瓶にいれ、50℃のパーフェクトオープン中に1ヶ月保存し、主剤の粘度を測定した。

【0126】

粘度の測定は、東京計器(株)製B型粘度計(BS型)にて、No. 7のローターを用い、23℃にて行なった。

主剤調製直後の主剤の10rpm粘度は、参考例1、参考例2でそれぞれ7632ポイズ、8928ポイズであった。また、保存後の主剤の10rpm粘度は、参考例1、参考例2でそれぞれ9072ポイズ、測定限界以上(12000ポイズ以上)であった。これにより、主剤に金属塩の水和物を配合すると、主剤自体の粘度が主剤に金属塩の水和物を入れない場合に比べ高くなること、および、保存すると主剤の粘度が上昇してくることが分かる。

【0127】

【実施例2】

製造例1で得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)100重量部に対し、パラフィン系プロセスオイル[出光興産(株)製、商品名 ダイアナプロセスPS-32]90重量部、重質炭酸カルシウム[白石カルシウム(株)製、商品名 PO320B]180重量部、膠質炭酸カルシウム[白石工業(株)製、商品名 EDS-D10A]50重量部、タルク[丸尾カルシウム(株)製、商品名 LMR]100重量部、老化防止剤1[チバガイギー(株)製、商品名 イルガノックス1010]1重量部、老化防止剤2[住友化学(株)製、商品名 スミソープ400]1重量部、老

化防止剤 3 [三共 (株) 製、商品名 サノール LS-765] 1 重量部、光安定剤 [三新化学工業 (株) 製、商品名 サンダント NBC] 3 重量部、光硬化性樹脂 [東亜合成 (株) 製、商品名 アロニクス M400] 3 重量部、チクソ性付与剤 [楠本化成 (株) 製、商品名 ディスパロン #305] 5 重量部、シランカップリング剤 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン [日本ユニカー (株) 製、商品名 Y-9030] 4 重量部、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン [日本ユニカー (株) 製、商品名 A-187] 2 重量部を加え、三本ペイントロールでよく混練し、実施例 2 の主剤とした。

【0128】

また、シラノール縮合触媒としてジブチル錫ビスアセチルアセトナート [日東化成 (株) 製、商品名 U-220] 4 重量部、芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 4 重量部、パラフィン系プロセスオイル [出光興産 (株) 製、商品名 ダイアナプロセス PS-32] 10 重量部、重質炭酸カルシウム [丸尾カルシウム (株) 製、商品名 スノーライト SS] 20 重量部、カーボンブラック [三菱化成 (株) 製、商品名 CB #30] 2.5 重量部をディスパーザルカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所 (株) 製のエクセル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数 10000 rpm で 10 分間攪拌する操作を 3 回行なうことにより実施例 2 の硬化剤を調製した。

【0129】

上記の組成物は、密封したガラス瓶にいれ、50℃のパーフェクトオープン中に 1 ヶ月保存し、組成物の調製直後と保存後の各種基材に対する接着性および機械特性の経時変化を、以下の試験方法により確認した。その結果を第 1 表、第 2 表に示す。

引張試験用サンプルは、JIS A 5758-1992 規定の引張接着性試験体の作製方法に従って、ガラス、あるいはアルミ基材を H 型に組み、上記の主剤と、硬化剤を主剤成分重量部数の合計と硬化剤成分重量部数の合計との比になるように秤量し、充分混練した後、配合物を充填した後、オープン中で硬化させた。

【0130】

養生条件はいずれも、23℃×7日+50℃×7日である。

H型引張試験用に用いた基材は、JIS A 5758-1992に準拠したフロートガラス〔広苑社製：日本シーリング材工業会指定、寸法：3 cm×5 cm×0.5 cm〕、またはJIS H 4000に準拠した純アルミニウム〔太佑基材製：A 1100 P、寸法：5 cm×5 cm×0.2 cm〕、熱線反射ガラス〔商品名：KLS、寸法：5 cm×5 cm×0.6 cm〕、の3種である。これらの被着体は、配合物を充填する前に、メチルエチルケトン〔和光純薬工業（株）製、特級〕で洗浄し、清浄な綿布で拭いた。

【0131】

前記した方法で作製したH型引張試験サンプルは、JIS A 5758-1992規定の引張接着性試験方法に従って、温度23℃、湿度65±5%の恒温室中、引張速度50 mm/分の条件で行なった。なお、表中の凝集破壊（CF）、薄層破壊（TCF）、接着破壊（AF）の割合は、引張試験後の破断面を目視にて評価した割合である。

【0132】

【参考例3～4】

製造例2で得られた重合体100重量部に対し、パラフィン系プロセスオイル〔出光興産（株）製、商品名 ダイアナプロセスPS-32〕90重量部、重質炭酸カルシウム〔白石カルシウム（株）製、商品名 PO320B〕180重量部、膠質炭酸カルシウム〔白石工業（株）製、商品名 EDS-D10A〕50重量部、タルク〔丸尾カルシウム（株）製、商品名 LMR〕100重量部、老化防止剤1〔チバガイギー（株）製、商品名 イルガノックス1010〕1重量部、老化防止剤2〔住友化学（株）製、商品名 スミソープ400〕1重量部、老化防止剤3〔三共（株）製、商品名 サノールLS-765〕1重量部、光安定剤〔三新化学工業（株）製、商品名 サンダントNBC〕3重量部、光硬化性樹脂〔東亜合成（株）製、商品名 アロニクスM400〕3重量部、チクソ性付与剤〔楠本化成（株）製、商品名 ディスパロン#305〕5重量部、シランカップリング剤γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン〔日本ユニカー（株）製、商品名 Y-9030〕4重量部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン〔日本ユニカー（株）製、商品名 A-187〕2重量部を加え、三

本ペイントロールでよく混練し参考例3の主剤とした。

【0133】

また、シラノール縮合触媒としてジブチル錫ビスアセチルアセトナート〔日東化成（株）製、商品名 U-220〕4重量部、芒硝（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）4重量部、パラフィン系プロセスオイル〔出光興産（株）製、商品名 ダイアナプロセスPS-32〕10重量部、重質炭酸カルシウム〔丸尾カルシウム（株）製、商品名 スノーライトSS〕20重量部、カーボンブラック〔三菱化成（株）製、商品名 CB#30〕2.5重量部をディスパーザルカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所（株）製のエクセル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数10000rpmで10分間攪拌する操作を3回行なうことにより参考例3の硬化剤を調製した。

【0134】

さらに、参考例4として、参考例3の主剤に芒硝（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）を4重量部添加したものを主剤、参考例3の硬化剤に芒硝を添加しないものを硬化剤として、参考例3と同様の試験に用いた。

上記の組成物は、それぞれ密封したガラス瓶にいれ、50℃のパーフェクトオープン中に1ヶ月保存し、組成物の調製直後と保存後の各種基材に対する接着性および機械特性の経時変化を、以下の試験方法により確認した。その結果を第1表、第2表に示す。

【0135】

引張試験用サンプルは、JIS A 5758-1992規定の引張接着性試験体の作製方法に従って、ガラス、あるいはアルミ基材をH型に組み、上記の主剤と、硬化剤を主剤成分重量部数の合計と硬化剤成分重量部数の合計との比になるように秤量し、充分混練した後、配合物を充填した後、オープン中で硬化させた。
養生条件はいずれも、23℃×7日+50℃×7日である。

【0136】

H型引張試験用に用いた基材は、JIS A 5758-1992に準拠したフロートガラス〔広苑社製：日本シーリング材工業会指定、寸法：3cm×5cm×0.5cm〕、またはJIS H 4000に準拠した純アルミニウム〔太佑基材製：A1100P、寸法

: 5 cm×5 cm×0.2 cm]、熱線反射ガラス[商品名: KLS、寸法: 5 cm×5 cm×0.6 cm]、の3種である。これらの被着体は、配合物を充填する前に、メチルエチルケトン[和光純薬工業(株)製、特級]で洗浄し、清浄な綿布で拭いた。

【0137】

前記した方法で作製したH型引張試験サンプルは、JIS A 5758-1992規定の引張接着性試験方法に従って、温度23℃、湿度65±5%の恒温室中、引張速度50 mm/分の条件で行なった。なお、表中の凝集破壊(CF)、薄層破壊(TCF)、接着破壊(AF)の割合は、引張試験後の破断面を目視にて評価した割合である。

【0138】

【表1】

第1表 (作製直後の組成物を用いたH型引張試験結果)

	基 材	M ₅₀ kgf/cm ²	T _B kgf/cm ²	E _B %	破壊状態 [%]		
					CF	TCF	AF
実施例2	FL	6.22	6.60	68	100	0	0
	pAl	5.10	6.80	72	100	0	0
	KLS	5.20	6.61	68	100	0	0
参考例3	FL	6.14	7.80	79	100	0	0
	pAl	5.56	7.96	88	100	0	0
	KLS	5.97	7.79	82	99	1	0
参考例4	FL	5.48	7.49	85	99	1	0
	pAl	4.94	8.13	107	94	5	1
	KLS	5.39	7.82	95	99	1	0

(註) FL: フロートガラス、pAl: 純アルミ、KLS: 熱線反射ガラス
M₅₀: 50%引張応力、T_B: 引張破断強度、E_B: 引張破断伸び

【0139】

【表2】

第2表 (貯蔵後の組成物を用いたH型引張試験結果)

	基 材	M ₅₀ kgf/cm ²	T _B kgf/cm ²	E _B %	破壊状態 [%]		
					CF	TCF	AF
実施例2	FL	5.20	7.10	79	100	0	0
	pAl	5.12	7.32	85	98	2	0
	KLS	5.24	7.06	77	98	2	0
参考例3	FL	5.94	8.88	91	100	0	0
	pAl	5.47	8.39	93	97	0	3
	KLS	6.50	9.01	81	98	2	0
参考例4	FL	—	2.62	30	1	0	99
	pAl	—	1.85	23	0	0	100
	KLS	—	1.32	15	0	0	100

(註) FL: フロートガラス、pAl: 純アルミ、KLS: 熱線反射ガラス
M₅₀: 50%引張応力、T_B: 引張破壊強度、E_B: 引張破断伸び

【0140】

【実施例3】

実施例2のシラノール触媒であるU-220の代わりに、ジブチル錫ジメトキサイド4重量部〔アルドリッチケミカル(株)製〕を用いた以外は、実施例2と同様にして硬化剤を作製し、実施例2で用いた主剤を用い、実施例2と同様の試験を行なった。その結果を第3表、第4表に示す。

【0141】

【参考例5】

参考例 3 のシラノール触媒である U-220 の代わりに、ジブチル錫ジメトキサイド 4 重量部 [アルドリッチケミカル (株) 製] を用いた以外は、参考例 3 と同様にして硬化剤を作製し、参考例 3 で用いた主剤を用い、参考例 3 と同様の試験を行なった。その結果を第 3 表、第 4 表に示す。

【0142】

【表 3】

第 3 表 (作製直後の組成物を用いた H 型引張試験結果)

	基 材	M ₅₀ kgf/cm ²	T _B kgf/cm ²	破 壊 状 態 [%]		
				E _B %	CF	TCF AF
実施例 3	FL	3.78	6.53	113	100	0 0
	pAl	3.69	6.70	120	98	2 0
	KLS	3.82	6.74	122	98	2 0
参考例 5	FL	4.42	7.70	130	100	0 0
	pAl	4.23	8.32	144	97	3 0
	KLS	4.60	7.26	127	97	3 0

(註) FL: フロートガラス、pAl: 純アルミ、KLS: 熱線反射ガラス
M₅₀: 50% 引張応力、T_B: 引張破断強度、E_B: 引張破断伸び

【0143】

【表4】

第4表 (貯蔵後の組成物を用いたH型引張試験結果)

	基 材	M ₅₀ kgf/cm ²	T _B kgf/cm ²	E _B %	破壊状態 [%]		
					CF	TCF	AF
実施例3	FL	3.86	7.09	116	100	0	0
	PA1	3.76	7.22	122	99	1	0
	KLS	3.86	7.33	126	100	0	0
参考例5	FL	4.50	8.34	133	98	0	2
	PA1	4.32	8.46	139	100	0	0
	KLS	4.69	8.41	125	100	0	0

(註) FL: フロートガラス、PA1: 純アルミ、KLS: 熱線反射ガラス
M₅₀: 50%引張応力、T_B: 引張破断強度、E_B: 引張破断伸び

【0144】

【実施例4～7】

製造例1で得られたシリル基含有エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)100重量部に対し、パラフィン系プロセスオイル〔出光興産(株)製、商品名 ダイアナプロセスPS-32〕90重量部、重質炭酸カルシウム〔白石カルシウム(株)製、商品名 PO320B〕180重量部、膠質炭酸カルシウム〔白石工業(株)製、商品名 EDS-D10A〕50重量部、タルク〔丸尾カルシウム(株)製、商品名 LMR〕1

00重量部、老化防止剤1〔チバガイギー（株）製、商品名 イルガノックス1010〕1重量部、老化防止剤2〔住友化学（株）製、商品名 スミソープ400〕1重量部、老化防止剤3〔三共（株）製、商品名 サノールLS-765〕1重量部、光安定剤〔三新化学工業（株）製、商品名 サンドアントNBC〕3重量部、チクソ性付与剤〔楠本化成（株）製、商品名 ディスパロン#305〕5重量部、シランカップリング剤1〔日本ユニカー（株）製、商品名 Y-9030〕4重量部、シランカップリング剤2〔日本ユニカー（株）製、商品名 A-187〕2重量部を加え、三本ペイントロールでよく混練し参考例6～9の主剤とした。

【0145】

また、シラノール縮合触媒〔日東化成（株）製、商品名 U-220〕4重量部、芒硝（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）4重量部、パラフィン系プロセスオイル〔出光興産（株）製、商品名 ダイアナプロセスPS-32〕10重量部、重質炭酸カルシウム〔丸尾カルシウム（株）製、商品名 スノーライトSS〕20重量部、カーボンブラック〔三菱化成（株）製、商品名 CB#30〕2.5重量部をディスポーザルカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所（株）製のエクセル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数10000rpmで10分間攪拌する操作を3回行なうことにより実施例4の硬化剤を調製した。

【0146】

この硬化剤中の芒硝（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）の代わりに、金属塩の水和物としてハイポ（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）を6重量部使用したものを実施例5の硬化剤、硫酸マグネシウム（ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）を6重量部使用したものを実施例6の硬化剤、リン酸ナトリウム（ $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）を4重量部使用したものを実施例7の硬化剤として使用し実施例2と同様の評価を行なった。その結果を第5表、第6表に示す。

【0147】

【参考例6～9】

製造例2で得られた重合体100重量部に対し、パラフィン系プロセスオイル〔出光興産（株）製、商品名 ダイアナプロセスPS-32〕90重量部、重質

炭酸カルシウム〔白石カルシウム（株）製、商品名 PO320B〕180重量部、
 部、膠質炭酸カルシウム〔白石工業（株）製、商品名 EDS-D10A〕50
 重量部、タルク〔丸尾カルシウム（株）製、商品名 LMR〕100重量部、老
 化防止剤1〔チバガイギー（株）製、商品名 イルガノックス1010〕1重量
 部、老化防止剤2〔住友化学（株）製、商品名 スミソープ400〕1重量部、
 老化防止剤3〔三共（株）製、商品名 サノールLS-765〕1重量部、光安
 定剤〔三新化学工業（株）製、商品名 サンダントNBC〕3重量部、チクソ性
 付与剤〔楠本化成（株）製、商品名 ディスパロン#305〕5重量部、シラン
 カップリング剤1〔日本ユニカー（株）製、商品名 Y-9030〕4重量部、
 シランカップリング剤2〔日本ユニカー（株）製、商品名 A-187〕2重量
 部を加え、三本ペイントロールでよく混練し参考例6～9の主剤とした。

【0148】

また、シラノール縮合触媒〔日東化成（株）製、商品名 U-220〕4重量
 部、芒硝（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）4重量部、パラフィン系プロセスオイル〔
 出光興産（株）製、商品名 ダイアナプロセスPS-32〕10重量部、重質炭
 酸カルシウム〔丸尾カルシウム（株）製、商品名 スノーライトSS〕20重量
 部、カーボンブラック〔三菱化成（株）製、商品名 CB#30〕2.5重量部
 をディスパーザルカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所（株）製のエク
 セル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数10000rpmで10分間攪
 拌する操作を3回行なうことにより参考例6の硬化剤を調製した。

【0149】

この硬化剤中の芒硝（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）の代わりに、金属塩の水和物
 としてハイボ（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）を6重量部使用したものを参考例7の硬
 化剤、硫酸マグネシウム（ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）を6重量部使用したものを参考
 例8の硬化剤、リン酸ナトリウム（ $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）を4重量部使用し
 たものを参考例9の硬化剤として使用し参考例3と同様の評価を行なった。その
 結果を第5表、第6表に示す。

【0150】

なお、実施例1～7および参考例1～9で得られた主剤と硬化剤とからなる組

成物について、硬化速度試験と耐候性試験を上記した方法に従って行なった。

その結果を第7表に示す。

【0151】

【表5】

第5表（作製直後の組成物を用いたH型引張試験結果）

	基 材	M ₅₀	T _B	E _B	破壊状態 [%]		
		kgf/cm ²	kgf/cm ²	%	CF	TCF	AF
実施例4	FL	4.32	5.94	83	100	0	0
	KLS	4.36	5.80	78	100	0	0
実施例5	FL	4.85	6.20	72	100	0	0
	KLS	4.90	6.04	68	100	0	0
実施例6	FL	4.59	6.80	88	100	0	0
	KLS	4.60	6.62	83	100	0	0
実施例7	FL	4.18	6.20	91	100	0	0
	KLS	4.23	6.00	86	100	0	0
参考例6	FL	4.92	7.40	94	100	0	0
	KLS	5.20	7.29	83	99	1	0
参考例7	FL	5.51	7.71	80	100	0	0
	KLS	5.63	7.45	74	100	0	0
参考例8	FL	5.22	8.45	99	100	0	0
	KLS	5.31	7.94	87	100	0	0
参考例9	FL	4.78	7.69	102	100	0	0
	KLS	5.12	7.76	96	100	0	0

（註）FL：フロートガラス、KLS：熱線反射ガラス

M₅₀：50%引張応力、T_B：引張破断強度、E_B：引張破断伸び

【0152】

【表 6】

第 6 表 (貯蔵後の組成物を用いた H 型引張試験結果)

	基 材	M ₅₀	T _B	E _B	破壊状態 [%]		
		kgf/cm ²	kgf/cm ²	%	CF	TCF	AF
実施例 4	FL	4.33	6.25	84	100	0	0
	KLS	4.34	6.34	91	100	0	0
実施例 5	FL	4.87	6.70	80	100	0	0
	KLS	4.88	6.80	77	100	0	0
実施例 6	FL	4.58	7.00	92	100	0	0
	KLS	4.54	7.42	94	100	0	0
実施例 7	FL	4.22	6.80	95	100	0	0
	KLS	4.32	6.90	102	100	0	0
参考例 6	FL	4.92	7.40	90	100	0	0
	KLS	5.20	7.29	83	99	1	0
参考例 7	FL	5.51	7.71	80	100	0	0
	KLS	5.63	7.45	74	100	0	0
参考例 8	FL	5.22	8.45	99	100	0	0
	KLS	5.31	7.94	87	100	0	0
参考例 9	FL	4.78	7.69	102	100	0	0
	KLS	5.12	7.76	96	100	0	0

(註) FL : フロートガラス、KLS : 熱線反射ガラス

M₅₀ : 50% 引張応力、T_B : 引張破断強度、E_B : 引張破断伸び

【0153】

【表 7】

第 7 表

	作製直後の組成物		貯蔵後の組成物	
	硬化速度	耐候性	硬化速度	耐候性
実施例 1	○	亀裂・溶解部分 無し	○	亀裂・溶解部分 無し
参考例 1	×	亀裂・溶解部分 無し	×	亀裂・溶解部分 無し
参考例 2	×	亀裂・溶解部分 無し	×	亀裂・溶解部分 無し
実施例 2	○	亀裂・溶解部分 無し	○	亀裂・溶解部分 無し
参考例 3	×	亀裂・溶解部分 無し	×	亀裂・溶解部分 無し
参考例 4	×	亀裂・溶解部分 無し	×	亀裂・溶解部分 無し
実施例 3	○	亀裂・溶解部分 無し	○	亀裂・溶解部分 無し
参考例 5	×	亀裂・溶解部分 無し	×	亀裂・溶解部分 無し
実施例 4	○	亀裂・溶解部分 無し	○	亀裂・溶解部分 無し
実施例 5	○	亀裂・溶解部分 無し	○	亀裂・溶解部分 無し
実施例 6	○	亀裂・溶解部分 無し	○	亀裂・溶解部分 無し
実施例 7	○	亀裂・溶解部分 無し	○	亀裂・溶解部分 無し
参考例 6	×	亀裂・溶解部分 無し	×	亀裂・溶解部分 無し
参考例 7	×	亀裂・溶解部分 無し	×	亀裂・溶解部分 無し
参考例 8	×	亀裂・溶解部分 無し	×	亀裂・溶解部分 無し
参考例 9	×	亀裂・溶解部分 無し	×	亀裂・溶解部分 無し

【書類名】 要 約 書

【要約】

【解決手段】本発明の硬化性ゴム組成物は、非共役ポリエンである特定の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に特定の加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）を含有する主剤（I）、およびシラノール縮合触媒（B）と水あるいは金属塩の水和物（C）とを含有する硬化剤（II）、の少なくとも2液からなることを特徴とする2液型もしくは多液型の硬化性ゴム組成物である。

【効果】上記組成物は、硬化に必要な水分の供給源として水あるいは金属塩水和物をシラノール縮合触媒とともに含有しているが、貯蔵後の組成物の硬化性（硬化速度）の低下が殆ど無く、しかも、硬化速度が速く、耐候性に優れている。また、さらにシランカップリング剤のような水分と反応し易い反応性珪素基を有する化合物を配合でき、保存中に架橋反応が進まず組成物の粘度が上昇しない。

【選択図】 なし

特2000-224007

出願人履歴情報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日	1997年10月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名	三井化学株式会社